

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Januar 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/004156 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

B01J 31/00

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HAHN-MEITNER-INSTITUT BERLIN GMBH** [DE/DE]; Glienicker Str. 100, 14109 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE02/02496

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. Juli 2002 (03.07.2002)

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **HILGENDORFF, Marcus** [DE/DE]; Steinkampweg 22a, 30539 Hannover (DE). **DORBANDT, Iris** [DE/DE]; Kinkelstr. 57, 13597 Berlin (DE). **SCHULENBURG, Hendrik** [DE/DE]; Am Feldrain 6, 15749 Kiekebusch (DE). **BRON, Michael** [DE/DE]; Niederstr. 17, 64285 Darmstadt (DE). **FIECHTER, Sebastian** [DE/DE]; Glienicker Str. 68, 14109 Berlin (DE). **BOGDANOFF, Peter** [DE/DE]; Hubertusallee 31A, 14193 Berlin (DE). **TRIBUTSCH, Helmut** [DE/DE]; Alsenstr. 24, 14109 Berlin (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

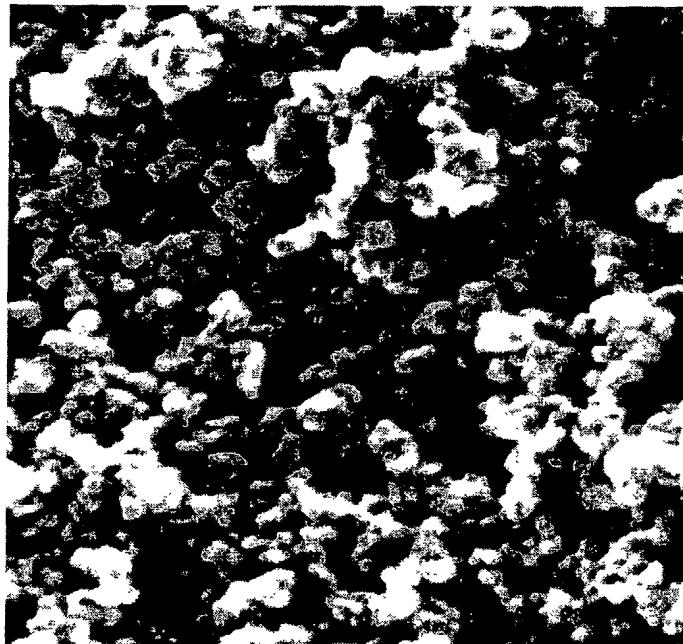
101 32 490.1

3. Juli 2001 (03.07.2001) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Titel:** PLATINUM-FREE CHELATE-CATALYST MATERIAL FOR THE SELECTIVE REDUCTION OF OXYGEN AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung:** PLATINFREIES CHELAT-KATALYSATORMATERIAL FÜR DIE SELEKTIVE SAUERSTOFFREDUKTION UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



200 nm

(57) **Abstract:** Platinum-free chelate-catalyst materials for the selective reduction of oxygen have application in hydrogen and methanol fuel cells. Conventional catalyst material comprises an unsupported transition metal and a nitrogen- and a carbon-donor, which are polymerised to give a carbon matrix under pyrolytic conditions, in which the unsupported transition metal, functioning as electron donor and a nitrogen-coordinated transition metal chelate are bonded. The achievable porosity, catalytic activity and stability are however not adequate for commercial applications. Said chelate catalyst material comprises, in addition to the at least one unsupported transition metal, a nitrogen-containing organometallic transition complex, with a further transition metal different to the said transition metal and a chalcogenic component. The advantages of various transition metals and the chalcogens as electrically-conducting bridge formers can thus be combined. The unsupported transition metal in the form of a salt serves as filler during the formation of the carbon matrix, such that the above is embodied as an ultra-highly-porous material due to a foaming effect on thermal decomposition of said salt. Said chelate-catalyst material is particularly suitable for application in commercial industry, for example the auto-industry as a result of the high activity, stability and low cost thereof.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/004156 A2



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
 — ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Platinfreie Chelat-Katalysatormaterialien für die selektive Sauerstoffreduktion werden bei Wasserstoff- und Methanol- Brennstoffzellen eingesetzt. Bekanntes Katalysatormaterial besteht aus einem ungeträgerten Übergangsmetall sowie einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffgeber, der unter Pyrolyseinfluss zu einer Kohlenstoffmatrix polymerisiert, in die das ungeträgerte Übergangsmetall als Elektronengeber und ein stickstoffkoordiniertes Übergangsmetallchelat eingebunden sind. Die erreichbare Porosität und die katalytische Aktivität sowie die Stabilität sind für kommerzielle Anwendungen jedoch nicht ausreichend. Das erfindungsgemäße Chelat-Katalysatormaterial weist neben dem zumindest einen ungeträgerten Übergangsmetall einen stickstoffhaltigen organometallischen Übergangskomplex mit einem zu dem Übergangsmetall verschiedenen, weiteren Übergangsmetall sowie eine Chalkogenkomponente auf. Die Vorteile verschiedener Übergangsmetalle und der Chalkogene als elektrisch leitende Brückenbildner können so kombiniert werden. Weiterhin dient das ungeträgerte Übergangsmetall in Form eines Salzes als Füllstoff während der Kohlenstoffmatrixbildung, sodass diese ultrahochporös durch eine aufschäumende Wirkung bei der thermischen Zersetzung dieses Salzes ausgebildet wird. Durch seine hohe Aktivität und Stabilität bei gleichzeitiger Kostengünstigkeit ist erfindungsgemäße Chelat-Katalysatormaterial grosstechnisch, beispielsweise in der Autoindustrie, besonders gut einsetzbar.

Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial für die selektive Sauerstoffreduktion und Verfahren zu seiner Herstellung.

5 **Beschreibung**

Die Erfindung bezieht sich auf ein platinfreies Chelat-Katalysatormaterial für die selektive Sauerstoffreduktion mit zumindest einem ungeträgerten Übergangsmetall, einer Stickstoff- und einer Kohlenstoffkomponente in der 10 Erscheinungsform einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix, in die das ungeträgte Übergangsmetall als Elektronengeber und ein durch den Stickstoff koordiniertes Übergangsmetallchelat als Katalysezentrum eingebunden sind, und auf ein Verfahren zu seiner Herstellung.

15 Ein Hauptfeld der Anwendung von Katalysatoren bilden die elektrochemischen Zellen und hier insbesondere die emissionsfreien Brennstoffzellen, mit denen elektrischer Strom durch Umwandlung der chemischen Energie einer Brennstoff-Oxidationsreaktion in elektrische Energie ohne den Umweg über die Wärmebildung effizient und umweltfreundlich erzeugt werden. Die 20 Brennstoffzelle ist besonders effizient, wenn Wasserstoff in elektrische Energie umgewandelt wird. Unter den vielfältigen Typen von Brennstoffzellen ist die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzelle hervorzuheben, die hervorragend für den Betrieb mit Wasserstoff /Sauerstoff bzw. Wasserstoff/Luft geeignet ist. Das Problem hierbei ist jedoch die geringere Energiedichte von 25 Wasserstoff, weshalb zunehmend Methanol als Treibstoff für mobile Anwendungen eingesetzt wird. Das Methanol kann einerseits an Bord eines Fahrzeugs katalytisch in Wasserstoff und Kohlendioxid zersetzt werden (indirekte Methanol - Brennstoffzelle) oder andererseits direkt an der Anode oxidiert werden. Dabei ist die direkte Methanol / Luft - Brennstoffzelle (DMFC) technisch am einfachsten zu verwirklichen und kann deshalb als eine sehr vielversprechende elektrochemische Energiequelle für Kleingeräte und Elektromotoren angesehen werden. Als Katalysatormaterial für die Anode in DMFC's 30

werden bisher hauptsächlich gemischte Platin / Ruthenium-Schwämme oder sogenannte „Trägerkatalysatoren“ verwendet, bei denen feinste Metallpartikel auf einem leitfähigen Trägermaterial wie Ruß oder Graphit abgeschieden werden. Als Kathodenkatalysator wird reines Platin oder geträgeretes Platin 5 verwendet. Reines Platin wirkt katalytisch jedoch nicht selektiv und es treten deshalb Probleme auf, wenn Methanol als Treibstoff verwendet wird. Kathode und Anode werden zwar durch eine protonenleitende Membran als Konnektor zwischen Anode und Kathode getrennt, diese ist jedoch durchlässig für Methanol und dieses kann zur Kathode gelangen, an der es ebenfalls oxidiert 10 wird. Dadurch wird die Kathode, die der Luftsauerstoffreduktion dienen soll, depolarisiert und es treten Leistungseinbußen auf.

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet von platinfreien Katalysatormaterialien, welche selektiv Sauerstoff reduzieren und daher gegen Alkanole 15 resistent sind, und hier insbesondere in der Gruppe der Chelat-Katalysatormaterialien. Bei einem Chelat handelt es sich um eine katalytisch sehr aktive Komplexverbindung höherer Ordnung, bei der ein zentrales Metallion unter Ausbildung mehrerer Bindungen von einem oder mehreren Molekülen oder Ionen ringartig umgeben ist. Verschiedene platinfreie, Methanol-resistente 20 Chelat-Katalysatormaterialien in geträgerter und in ungeträgerter Form werden bereits in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben. Jedoch befinden sich bisher keine der im Folgenden beschriebenen, bekannten Katalysatormaterialtypen in einer technischen Anwendung, da deren katalytische Aktivität und Stabilität als nicht ausreichend zu beurteilen sind. Essentiell für technische 25 Anwendungen ist die Anwesenheit von hochleitfähigem Kohlenstoff mit großer spezifischer Oberfläche. Bei der Hochtemperaturreaktion der Chelate führt dies nicht nur zu einer verbesserten Aktivität, sondern erhöht auch die Stabilität des Katalysatormaterials. Dabei ist zu unterscheiden zwischen einer direkten Zufuhr von leitfähigem Kohlenstoff, beispielsweise in Form von Ruß, und einer 30 in-situ-Herstellung der Kohlenstoffmatrix durch die Polymerisation von geeigneten organometallischen Chelaten, auf die sich auch die Erfindung bezieht.

Für die in-situ-Herstellung der Kohlenstoffmatrix sind dem Übersichtsartikel [I] „Direct methanol – air fuel cells for road transportation“ (B.D. McNicol et al., Journal of Power Sources 83 (1999) pp. 15-31) Katalysatormaterialien mit unedlen Metallen für einen Einsatz in DFMC offenbart (Kap. 4.5.2). Es werden Alternativen der Präparation von organometallischen Chelaten wie Eisen- oder Kobaltporphyrinen und Phtalocyaninen sowie Tetra-azo-annulenen beschrieben. Hier ist beispielsweise bei einem Metall-Tetraphenyl-Porphyrin als aktives Chelat ein Metallion von vier Stickstoffionen (MeN_4) umgeben, die jeweils in einen Monopyrrolring eingebunden sind. Dabei ist die katalytische Aktivität von diesen Verbindungen für die Sauerstoffreduktion ebenfalls schon länger bekannt. Verschiedene in den Chelaten eingesetzte Übergangsmetalle führen zu unterschiedlichen Ergebnissen. So kann bei einem Einsatz von Kobalt eine deutliche Aktivitätssteigerung festgestellt werden, wohingegen bei einem Einsatz von Eisen eine deutliche Stabilitätssteigerung zu vermerken ist. Auch wenn zum Teil über eine sehr gute katalytische Aktivität berichtet wird, zeigen diese Materialien bisher jedoch auch keine ausreichende Stabilität für die Anwendungen in Brennstoffzellen.

In der Veröffentlichung [II] von Contamin et al. wird über die Präparation eines Kobalt-haltigen Elektrokatalysators durch Pyrolyse von Kobalttetraazaannulen in Gegenwart eines aktiven Holzkohlerußes berichtet (vgl. O. Contamin, C. Debiemme-Chouvy, M. Savy and G. Scarbeck: „Oxygen electroreduction catalysis: effect of sulfur addition on cobalt tetraazaannulene precursors“. Electrochimica Acta 45 (1999) pp. 721-729). Die Autoren beobachteten bei Zugabe von Thioharnstoff zum Präparationsansatz eine deutliche Steigerung der Aktivität des Katalysators. Das aktive Zentrum besteht aus zwei sich gegenüberliegenden Kobaltatomen, die über C-S-Brücken an das Kohlenstoffgerüst gebunden sind.

Bei dem in der JP 59138066 beschriebenen Katalysatormaterial wird die Herstellung durch Mischung von Übergangsmetallverbindungen mit Kobalt,

Kupfer, Nickel, Molybdän und/oder Zinn mit Eisen, Harnstoff und beispielsweise einem Pyromellitinsäureanhydrid mit anschließender Temperaturbehandlung in Gegenwart eines leitfähigen Kohlenstoffsubstrates beschrieben. Dadurch entsteht ein Metall-Phtalocyanin-Polymer mit einer Integration der eingesetzten unterschiedlichen Übergangsmetalle, die als Kerne in die Metallchelate eingebunden sind. Dieses Material wird für die Anwendung in alkalischen Brennstoffzellen vorgeschlagen. In Bezug auf den parallelen Einsatz von mehreren verschiedenen Übergangsmetallen ist noch eine wissenschaftliche Arbeit zu erwähnen, die über die katalytische Aktivität von ungeträgerten Mischungen aus Kobalt-Tetraphenylporphyrin (CoTPP) und Eisen-Tetraphenylporphyrin (FeTPP) berichtet. Gemäß der Veröffentlichung [III] von R. Jiang und D. Chu („Remarkably Active Catalysts for the Electrocatalytic Reduction of O₂ to H₂O for Use in an Acidic Electrolyte Containing Concentrated Methanol“ Journal of the Electrochemical Society 147 (12), pp. 4605-4609 (2000)) hat die bei 600°C unter Argon behandelte binäre Mischung von CoTPP und FeTPP in elektrochemischen Messungen eine erhöhte katalytische Aktivität gegenüber den reinen, Temperatur behandelten Substanzen gezeigt. Die Struktur des Materials ist jedoch relativ kompakt und zeigt keine größere Porosität.

20

In der Patentschrift **US 6 245 707** werden Methanol-tolerante Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion auf der Basis von Stickstoffchelaten mit mindestens zwei verschiedenen Übergangsmetallen (z.B. Metalltetraphenylporphyrine) beschrieben, die durch eine thermische Behandlung in Gegenwart eines Kohlenstoffträgers in einen aktiven Kathodenkatalysator zum Einsatz in der Niedertemperaturbrennstoffzelle überführt werden.

Aus dem Aufsatz [IV] „Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of Fe^{II} acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydrid“ von G. Faubert et al. (Electrochimica Acta 44(1999) pp. 2589-2603) ist zur Herstellung eines Chelat-Katalysatormaterials das Mischen von einem Eisensalz (Eisenacetat) mit Perylentetrakarboxy anhydrid (PTCDA)

und anschließender Temperaturbehandlung unter Ammoniak (NH_3)-Gas bekannt. Durch das PTCDA wird eine poröse, leitfähige Kohlenstoffmatrix erzeugt und durch NH_3 wird Stickstoff eingeführt. Insbesondere wird in diesem Artikel in der Einleitung darauf hingewiesen, dass zur Erzeugung eines stabilen unedlen metallbasierten Katalysatormaterials ein aus einem Salz hervor gegangenes Übergangsmetall, wie Fe oder Co, sowie eine Stickstoff- und eine Kohlenstoffquelle erforderlich sind. Diese kann insbesondere in-situ durch Polymerisation der Kohlenstoffquelle realisiert sein.

10 Der **Stand der Technik**, von dem die Erfindung ausgeht, wird in dem Aufsatz [V] „ O_2 Reduction in PEM Fuel Cells : Activity und Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by Pyrolysis at High Temperature of Fe Precursors“ von M. Lefèvre et al. (J. Phys. Chem. B (2000)) beschrieben. Fe^{II} -Acetat als Precursorverbindung wird hier mit PTCDA als organische
15 Verbindung unter Anwesenheit von NH_3 als Stickstoff-Precursorverbindung gemischt und unter Hochtemperatur oberhalb von 800°C pyrolysiert. Durch Polymerisation des metall- und stickstofffreien PTCDA entsteht in-situ eine poröse, leitfähige Kohlenstoffmatrix, in die einzelne Eisenatome als Elektronengeber und Eisenchelat, das durch jeweils vier Stickstoffatome
20 koordiniert ist, adsorptiv eingebunden sind. Dem Aufsatz ist zu entnehmen, dass über den Gehalt an Eisen und über die Pyrolysetemperatur die Katalyseaktivität des Chelat-Katalysatormaterials beeinflussbar sind. Diese ist aber für kommerzielle Anwendungen noch nicht ausreichend, was auch auf der relativ geringen erreichten Porosität basiert. Weiterhin kann keine
25 ausreichende Stabilität erreicht werden. Außerdem müssen bei der Synthese neben dem Übergangsmetallsalz sowohl ein Matrixbildner als auch ein davon getrennter Stickstoffgeber eingesetzt werden.

30 **Aufgabe** für die vorliegende Erfindung ist es daher, ein platinfreies Chelat-Katalysatormaterial der eingangs genannten Gattung anzugeben, das eine besonders hohe katalytische Aktivität und Stabilität aufweist, sodass es für kommerzielle Anwendungen besonders geeignet ist. Dabei sollen in erster

Linie die aus dem Stand der Technik gewonnenen Erkenntnisse über die Auswirkungen verschiedener Übergangsmetalle und der erzielbaren Porosität berücksichtigt werden. Daneben soll das erfindungsgemäße Chelat-Katalysatormaterial möglichst wenige Komponenten aufweisen und einfach in 5 nur wenigen Herstellungsschritten auch großtechnisch herstellbar sein.

Als **Lösung** für diese Aufgabe ist bei dem erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterial mit zumindest einem ungeträgerten Übergangsmetall sowie einer Stickstoff- und einer Kohlenstoffkomponente deshalb vorgesehen, 10 dass die Stickstoff- und die Kohlenstoffkomponente gemeinsam als stickstoffhaltiger organometallischer Übergangskomplex mit einem zu dem ungeträgerten Übergangsmetall verschiedenen, weiteren Übergangsmetall ausgebildet sind, wobei das weitere Übergangsmetall von dem Stickstoff zu dem Übergangsmetallchelat koordiniert wird, und dass eine organische Chalkogen- 15 verbindung als elektronenleitender Brückenbildner zwischen dem in der Kohlenstoffstoffmatrix nur vereinzelt auftretenden, ungeträgerten Übergangsmetall und dem koordinierten Übergangsmetallchelat ebenfalls in die Kohlenstoffmatrix eingebunden ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterial wird aus dem 20 stickstoffhaltigen organometallischen Übergangskomplex durch Polymerisation ein Kohlenstoffgerüst mit einer Strukturierung bis in den Nanometer-Bereich herausgebildet. Das Kohlenstoffgerüst ist dabei durch eingebundene Ionen von zumindest zwei Übergangsmetallen sowohl elektrisch leitfähig als auch mit 25 katalytischen Reaktionszentren durchsetzt. Die eingebundenen ungeträgerten Übergangsmetallionen wirken primär als Elektronengeber für die Reaktionszentren, welche aus dem weiteren Übergangsmetall in dem stickstoffhaltigen organometallischen Übergangskomplex bestehen und durch die Stickstoffatome zu aktiven Me-N_4^+ -Kernen koordiniert sind. Durch die 30 Kombination verschiedener Übergangsmetalle bei dem erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterial können deren vorteilhafte Eigenschaften additiv in unterschiedlichen Funktionen ausgenutzt werden. Zum einen kann durch

geeignete Wahl der Übergangsmetalle, von denen die einen als Elektronengeber und die anderen als Chelatkerne in die Kohlenstoffmatrix eingebunden sind, die katalytische Aktivität, zum anderen die Stabilität bedeutend erhöht werden. Zu einer weiteren Erhöhung der katalytischen 5 Aktivität trägt die zusätzlich vorgesehene Chalkogenkomponente bei dem erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterial bei. Über integrierte Chalkogenbrücken werden das ungeträgerte und das koordinierte Übergangsmetall elektrisch leitend miteinander verbunden, sodass die Elektronen von dem elektronenspendenden Übergangsmetall zu dem 10 katalytisch aktiven Übergangsmetall in den Chelatkernen besonders gut übertragen werden können.

Bei dem erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterial wird nur ein geringer Anteil des aus der eingesetzten Precursorverbindung während der Synthese 15 hervorgehenden ungeträgerten Übergangsmetalls in die Kohlenstoffmatrix eingebunden. Der weitaus größere Anteil dient während der in-situ-Erzeugung der Kohlenstoffmatrix als Nanoporen bildendes Füllmaterial und wird in einem eigenen Verfahrensschritt nach deren Ausbildung wieder herausgewaschen (siehe unten). In diesem Punkt unterscheidet sich das erfindungsgemäße 20 Katalysatormaterial von den oben beschriebenen Elektrokatalysatoren. Durch die zusätzliche Platzhalterfunktion des ungeträgerten Übergangsmetalls wird eine hochporöse Strukturierung der Kohlenstoffmatrix erzielt, die durch Vergrößerung der aktiven Oberfläche ebenfalls zu einer Erhöhung der Katalyseaktivität beiträgt. Somit wirkt das ungeträgerte Übergangsmetall, zuge- 25 geben z. B. in Form eines Metalloxalats, als Aufschäumer während der Polymerisation des stickstoffhaltigen Übergangsmetallchelats. Des Weiteren ist das erfindungsgemäße Chelat-Katalysatormaterial nur aus wenigen Komponenten zusammen gesetzt, da der Stickstoff- und der Kohlenstoffgeber in einer gemeinsamen Materialkomponente vereinigt sind.

30

Das in der Erfindung beschriebene platinfreie Chelat-Katalysatormaterial lässt sich in der Kathode einer Brennstoffzelle einsetzen. Die Kosten des Materials

betragen höchstens ein Zehntel der Kosten bei einem platinhaltigen Katalysatormaterial. Eine Anwendung des erfindungsgemäßen Materials trägt also zu einer wesentlichen Kostensenkung eines Brennstoffzellenmoduls in herkömmlicher Bauart, bei der nach wie vor die platinhaltigen Katalysatormaterialien eingesetzt werden, bei. Als weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterials sind die unbegrenzte Verfügbarkeit der eingesetzten Komponenten und die Alkanolresistenz zu nennen, sodass ein Durchbruch von Methanol zur Kathode nicht zu einer Leistungsminderung der Brennstoffzelle führt.

10

Weitere Verbesserungen ergeben sich aus Fortführungen des erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterials gemäß der Unteransprüche. Hierbei kann es sich im Einzelnen darum handeln, dass das zumindest eine ungeträgerete Übergangsmetall ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall ist, insbesondere Eisen oder Ruthenium. Die Elemente dieser Gruppe zeigen eine besonders hohe katalytische Wirksamkeit sie werden oft als fein verteilte Teilchen eingesetzt. Ihre Gegenwart bewirkt nicht nur eine physikalische Anlagerung der reagierenden Substanzen an der Oberfläche (Adsorption), sondern außerdem eine chemische Aktivierung der adsorbierten Teilchen. 15 Insbesondere Ruthenium hat eine mit Platin vergleichbare Aktivität, erreicht aber nicht dessen Kostenniveau. Es stellt eine vielversprechende Alternative zu Platin dar. Ruthenium ist zwar als Edelmetall von den Rohstoffkosten teurer als einfache Übergangsmetalle und hat darüber hinaus eine geringere spezifische katalytische Aktivität. Es kann jedoch durch eine entsprechende Behandlung in der katalytischen Aktivität deutlich gesteigert werden. Eine Kombination verschiedener Übergangsmetalle ist möglich. Dabei können die Verbesserungen der Effekte sowohl durch Ionenbildung als auch durch Bildung von Nanopartikeln aus den gewählten Übergangsmetallen erreicht werden. 20 Insbesondere Ruthenium kann als eingesetztes ungeträgeretes Übergangsmetall besonders kleine Nanopartikel bilden, die dann zu einer ultrahochporösen Kohlenstoffmatrix führen. Daneben ist Ruthenium ein guter 25 30

Elektronengeber. Sein Einsatz führt also zu einer Steigerung sowohl der katalytischen Aktivität als auch der Stabilität.

Bei dem von dem zumindest einen ungeträgerten Übergangsmetall verschiedenen weiteren Übergangsmetall in dem stickstoffhaltigen, organometallischen Übergangskomplex ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall ist, kann es sich gemäß einer weiteren Erfindungsfortführung insbesondere um Kobalt oder Eisen handeln. Bei einer Kombination von Eisen als ungeträgertem Übergangsmetall und Kobalt als Übergangsmetall in dem stickstoffhaltigen organometallischen Übergangskomplex können in optimaler Weise deren Vorteile bei der Katalyse genutzt werden. Eisen, dessen positive Auswirkungen auf die Katalyse bereits weiter oben ausführlich erläutert wurden, ist ein sehr guter Elektronengeber. Es erhöht außerdem die Stabilität, Kobalt hingegen erhöht die Aktivität des Katalysatormaterials. Bei dem stickstoffhaltigen, organometallischen Übergangskomplex kann es sich vorteilhafterweise um ein Metalloporphyrin handeln. Dabei kann dieses Kobalt oder Eisen enthalten und insbesondere als Kobalttetramethoxyphenylporphyrin oder Eisentetramethoxyphenylporphyrin ausgebildet sein. Metalloporphyrine zeigen eine ausgezeichnete Katalysefähigkeit, weil die aktiven Übergangsmetalle durch vier Stickstoffbindungen frei im Raum koordiniert werden. Dadurch sind die Oberflächenzugänglichkeit und der Katalyseeffekt optimal. In der Kombination mit dem jeweils anderen Übergangsmetall als ungeträgertes Übergangsmetall erhöhen sich die Effekte noch. Dabei können im Metalloporphyrin auch beide oder mehrere Übergangsmetalle eingesetzt werden. Das Metalloporphyrin vereinigt den Stickstoff- und den Kohlenstoffgeber miteinander. Es polymerisiert in hochvernetzten Strukturen bereits bei moderaten Prozesstemperaturen in einem Bereich von 450 °C und bildet während der Synthese in-situ eine ultrahochporöse, aber stabile Kohlenstoffmatrix. Durch die in-situ-Herstellung wird eine besonders homogene Verteilung der Elektronengeber und der aktiven Kerne in der Kohlenstoffmatrix bewirkt, die eine gleichmäßig hohe Qualität des erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterials gewährleistet. Zur Unterstützung der Kohlenstoffmatrix kann aber auch vorgesehen sein, dass

zusätzlich ein Kohlenstoffträger, insbesondere in Form von Ruß, zur Unterstützung der Bildung der Kohlenstoffmatrix enthalten ist. Beispielsweise kann ein elektronengebendes Übergangsmetall kohlenstoffgeträgt sein und so bei der adsorptiven Einbindung in die Kohlenstoffmatrix der Herstellung 5 erleichtern und verbessern.

Die auf die elektrochemische Katalyse positiven Auswirkungen von Übergangsmetallen sind hinlänglich bekannt. Aber auch die bei dem Chelat-Katalysatormaterial nach der Erfindung zusätzlich eingesetzte organische Chalkogenverbindung hat einen wesentlichen Einfluss auf die katalytische Aktivität, insbesondere in Form einer katalytischen Initialwirkung. Dabei kann weiterhin vorteilhaft vorgesehen sein, dass das Chalkogen in elementarer Form (z.B. Schwefel) oder in Form einer organischen Chalkogenverbindung (z.B. Thioharnstoff) zugegeben wird. Die positiven Auswirkungen von Schwefel, 10 insbesondere in der Funktion eines Brückenbildners, sind allgemein bekannt, bekannt ist auch seine gegenüber Selen geringere Toxizität und größere Verfügbarkeit. Deshalb kann es sich einer weiteren Erfindungsfortführung bei der organischen Chalkogenverbindung um Schwefelharnstoff handeln, der einfach synthetisierbar und vielfältig verwendbar ist. Harnstoff ($OC(NH_2)_2$) oder 15 auch Carbamid enthält ebenfalls Stickstoff. Somit entsteht hier der weitere Vorteil, dass ein zusätzlicher Stickstoffgeber für die Koordinierung bei der Chelatbildung im erfindungsgemäßen Katalysatormaterial zur Verfügung steht. 20

Bei einem besonders einfachen und prozessgünstigen Verfahren zur 25 Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials für die selektive Sauerstoffreduktion mit zumindest einem ungeträgerten Übergangsmetall, einer Stickstoff- und einer Kohlenstoffkomponente in der Erscheinungsform einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix, in die das ungeträgerte Übergangsmetall als Elektronengeber und ein durch den Stickstoff koordiniertes 30 Übergangsmetallchelat als Katalysezentrum eingebunden sind die folgende Verfahrensschritte vorgesehen :

- Mischen eines Übergangsmetallsalzes als Precursorverbindung für das ungeträgerte Übergangsmetall mit dem stickstoffhaltigen, organometallischen Übergangskomplex und der organischen Chalkogenverbindung
- 5 • Erhitzen der Mischung auf eine Pyrolysetemperatur in einem Bereich von 450°C über einen Zeitraum von wenigen Stunden
- Abkühlen der polymerisierten Mischung und Vermischen mit einer Säure
- Sieden der Säuremischung über einen Zeitraum von einigen Minuten und anschließendes Abkühlen
- 10 • Absaugen des entstandenen Pulvers und Waschen mit deionisiertem Wasser
- Trocknen des pulverförmigen Chelat-Katalysatormaterials.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Chelat-Katalysatormaterial wird ein schwammartiges, übergangsmetallhaltiges Kohlenstoffgerüst dadurch erzeugt, dass ein feines Übergangsmetallsalz-Pulver zunächst durch Mischen mit dem stickstoffhaltigen organometallischen Übergangskomplex und der organischen Chalkogenverbindung belegt wird. Das Gemisch wird dann einer Pyrolyse in einem moderaten Temperaturbereich von 450 °C unterzogen. 15 Dabei verdampft zunächst das im Übergangsmetallsalz gebundene Kristallwasser. Anschließend zersetzt sich die organische Chalkogenverbindung und es schmilzt der stickstoffhaltige organometallische Übergangskomplex. Dieser beginnt zu polymerisieren, wobei ein stark vernetztes und damit sehr stabiles Kohlenstoffgerüst aufgebaut wird. Bei diesem Prozess beginnt gleichzeitig eine 20 Zersetzung des zumindest einen, ungeträgerten Übergangsmetallsalzes. Dabei werden unter Gasentwicklung Nanokristalle aus dem ungeträgerten Übergangsmetall gebildet. Ein Bruchteil des Übergangsmetalls wird jedoch auch fest in die Kohlenstoffmatrix eingebunden. Das aus dem polymerisierenden stickstoffhaltigen organometallischen Übergangskomplex gebildete Kohlenstoffgerüst lagert sich um die Nanokristalle aus dem zumindest einen 25 Übergangsmetall herum an. Bei der gewählten moderaten Prozesstemperatur 30

bleibt die Koordinationssphäre für die MeN_4 -Kerne weitgehend erhalten. Zwischen das ungeträgte Übergangsmetall und die Chelatkerne wird als elektrisch leitende Verbindungsbrücken das Chalkogen aus der organischen Chalkogenverbindung in die Kohlenstoffmatrix eingebunden. Die gebildeten

5 Nanokristalle werden dann in einem für derartige Syntheseverfahren völlig neuen, nachfolgenden Schritt ausgewaschen und eine leitfähige, hochporöse Übergangsmetall-, chalkogen- und stickstoffhaltige Kohlenstoffmatrix mit Nano- und Mikrostrukturen bleibt zurück.

10 Die gebildete hochporöse Kohlenstoffmatrix hat bereits eine sehr gute Stabilität und Aktivität zur selektiven Sauerstoffreduktion. Die Aktivität kann jedoch gemäß einer besonders vorteilhaften Verfahrensfortführung mit einem weiteren, vor oder nach dem Verfahrensschritt des Siedens der Säuremischung durchzuführenden Verfahrensschritt noch weiter gesteigert werden :

15

- Erhitzen des pulverförmigen Chelat-Katalysatormaterials unter Schutzatmosphäre auf eine Hochtemperatur in einem Bereich von 850 °C über einen Zeitraum von einer Stunde oder mehr.

20 Weiterhin kann vorgesehen sein, dass mit Eisenoxalat als Precursorverbindung zur Bereitstellung von Eisen als ungeträgertes Übergangsmetall bereitgestellt wird. Oxalat ist das Salz der Oxalsäure, sehr reaktionsfreudig und kostengünstig großtechnisch zur Verfügung stellbar.

25

Im Folgenden soll durch die Erläuterung eines Ausführungsbeispiels und von Figuren die vorteilhafte Wirkungsweise des Chelat-Katalysatormaterials nach der Erfindung noch deutlicher aufgezeigt werden. Im Einzelnen zeigt die:

30 **Figur 1** eine thermogravimetrische Zersetzungskurve des ungeträgerten Metalls (Eisenoxalat) in Gegenwart des platinfreien Chelat-Katalysatormaterials,

Figur 2 eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des platinfreien Chelat-Katalysatormaterials nach Ende der Präparation,

Figur 3 ein EXAFS-Spektrum in Gegenwart des platinfreien Chelat-Katalysatormaterials und die

5 **Figur 4** ein Stromdichtediagramm des platinfreien Chelat-Katalysatormaterials im Vergleich zu einem Standard-Platinkatalysator.

Ausführungsbeispiel

10 3,35 g Eisenoxalat $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Precursorverbindung werden mit 0,65g Cobalttetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) als stickstoffhaltiger, metall-organischer Übergangskomplex und 0,18 g Schwefelharnstoff als organische Chalkogenverbindung vermischt und für 2h auf 450°C sowie anschließend für 1h auf 850°C erhitzt. Die Mischung wird abgekühlt und unter Argon-Atmosphäre mit 300 ml 1N HCl Lösung suspendiert und anschließend für 15 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das schwarze Pulver auf der Filtriereinrichtung abgesaugt und mit viel deionisiertem Wasser gewaschen. Das Pulver wird dann getrocknet.

20 In dem Ausführungsbeispiel wird ein schwammartiges, eisenhaltiges Kohlenstoffgerüst dadurch erzeugt, dass ein feines Eisenoxalat- Pulver mit CoTMPP und Schwefelharnstoff belegt wird. Dieses Gemisch aus Eisenoxalat, CoTMPP und Schwefelharnstoff wird dann einer Temperaturbehandlung unterzogen. Dabei verdampft zunächst das im Eisenoxalat gebundene Kristallwasser.

25 Anschließend zersetzt sich der Schwefelharnstoff. Das CoTMPP schmilzt und beginnt zu polymerisieren, wobei ein vernetztes Kohlenstoffgerüst aufgebaut wird. Vergleiche hierzu die **Figur 1**, die eine thermogravimetrische Kurve (Massenverlust TG, ausgezogen) der zweistufigen Zersetzung von Kobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) in Gegenwart von Eisenoxalat zeigt.

30 In einer ersten Stufe wird Kristallwasser des Eisenoxalats abgegeben, angezeigt durch das simultan gemessene Massensignal $m/e = 18$ (gestrichelte Kurve im oberen Diagramm). In einer zweiten Stufe zersetzt sich Eisenoxalat

(m/e = 44, CO₂-Bildung, punktierte Kurve im oberen Diagramm) und im selben Temperaturintervall auch CoTMPP, dokumentiert durch die Masse m/e = 78 (C₆H₆-Bildung, strichpunktierter Kurve im unteren Diagramm).

5 Bei dem Polymerisierungsprozess beginnt gleichzeitig die Zersetzung des Eisenoxalats. Dabei werden unter CO₂- und CO- Gasentwicklung Eisen(II)-Oxid (FeO) Nanokristalle gebildet, ein Bruchteil des Eisens wird jedoch auch fest in die Kohlestruktur eingebunden. Das aus dem polymerisierendem CoTMPP gebildete Kohlenstoffgerüst lagert sich dabei um diese Nanokristalle 10 herum an. Bei der Temperatur, bei der diese Prozesse ablaufen, bleibt die Koordinationsphäre der Kobalt- Ionen weitgehend erhalten. Der aus dem Schwefelharnstoff frei werdende Schwefel wird als elektrisch leitende Verbindungsbrücke zwischen dem elektronengebenden Eisen und dem katalytisch aktiven Kobaltchelat in die Kohlenstoffmatrix integriert. Die bei der 15 Zersetzung ebenfalls frei werdenden Stickstoffatome werden neben den Stickstoffatomen aus dem CoTMPP zusätzlich bei der Koordinierung der Kobaltatome zu den Chelatkernen eingesetzt. Die gebildeten FeO-Kristalle werden dann in einem nachfolgenden Schritt ausgewaschen und eine leitfähige, hochporöse eisen-, kobalt-, stickstoff- und schwefelhaltige Kohlenstoffmatrix bleibt zurück. Dieses Substrat hat bereits eine sehr gute Aktivität 20 zur Sauerstoffreduktion. Die Aktivität kann jedoch noch durch eine weitere Temperaturbehandlung bei 850°C gesteigert werden.

Um die Porosität des katalytischen Materials beurteilen zu können, wurde die 25 spezifische Kapazität des Katalysatormaterials nach der Erfindung in elektrochemischen Experimenten unter Stickstoff bestimmt. Es wurden Kapazitäten zwischen 100 und 300 F/g erzielt. Diese Werte sind in der Größenordnung von kommerziellen, hochporösen Kohlenstofffrüßen. Außerdem bestätigen Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop die hohe 30 Porosität des Materials bis hinein in den Nanometer-Bereich. Vergleiche hierzu **Figur 2**, die eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung des

erfindungsgemäßem Katalysatormaterials nach einer Säurebehandlung zeigt. Deutlich ist die hochporöse Struktur zu erkennen.

In der Katalysatorforschung gilt es als etabliert, dass Übergangselemente 5 katalytisch wirken, da bei deren Abwesenheit keine chemischen Umsätze stattfinden. Auch die Existenz des Elektrons und deren zwingende Beteiligung an chemischen Reaktionen ist wissenschaftlich unstrittig. Mittels Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) - Analyse unter Nutzung von Synchrotronstrahlung konnten die Abstände der Übergangsmetalle zu den Elementen 10 Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff im Katalysatormaterial nach der Erfindung vermessen werden. Vergleiche hierzu die **Figur 3**, die fouriertransformierte EXAFS-Spektren an der Fe- und der Co-Kante eines kohlenstoffgeträgerten Fe-Co-Katalysators zeigt, der durch Pyrolyse von CoTMPP in Gegenwart von Eisenoxalat hergestellt wurde. Um reine Metallpartikel zu 15 entfernen, wurde der Katalysator vor der Messung in Säure geätzt. Aus den gefundenen Peaklagen lässt sich im Katalysatormaterial neben Metall-Kohlenstoff (Carbide) und Metall-Sauerstoff (Oxide) auch auf die Existenz von Metall-Stickstoff-Bindungen (Nitride) schließen, die als in einen in-situ-gebildeten Kohlenstoffträger integrierte Kerne vormalig Stickstoff-koordinierter 20 Übergangsmetallchelate angesehen werden.

Elektrochemische Charakterisierung

10 mg des so erhaltenen Chelat-Katalysatorpulvers werden in einer Mischung 25 aus 1 ml einer ethanolischen 0,2% NAFION Lösung und 1 ml deionisiertem Wasser vermischt und 30 min im Ultraschallbad suspendiert. 5 µl dieser Suspension werden dann auf eine polierte Glassy Carbon Elektrode mit einem Durchmesser von 1 mm pipettiert und an Luft getrocknet. Die so präparierte Arbeitselektrode wird in einer elektrochemischen Messzelle in einer 3 Elektroden-Anordnung mit einer Quecksilbersulfatelektrode als Referenzelektrode 30 und einem Platindraht als Gegenelektrode in 0,5 M H₂SO₄- Lösung als Elektrolyt in O₂-gesättigter Lösung vermessen. Die diffusionskorrigierten

Stromdichten als Funktion der Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Gegenelektrode sind in der **Figur 4** im Vergleich zu einem Standard Platin-katalysator (20% Platin auf Vulcan XC 72R von Etek incorp., obere Kennlinie) dargestellt.

5

Die Spannungsdifferenzen gegenüber dem Etek-Katalysator betragen

10

- 60 mV bei 0,2 mA/cm²,
- 40 mV bei 2 mA/cm²,
- 20 mV bei 10 mA/cm²,
- 0 mV bei 20 mA/cm²

15 Die gemessenen Spannungsdifferenzen nehmen mit zunehmender Stromdichte ab und sind insgesamt gegenüber dem Stand dem Technik als äußerst gering einzustufen. Dadurch weist das platinfreie Chelat-Katalysatormaterial nach der Erfindung nahezu die gleiche katalytische Aktivität auf wie ein gebräuchliches Standard-Katalysatormaterial unter Verwendung von kostenintensivem Platin.

Patentansprüche

1. Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial für die selektive Sauerstoffreduktion
5 mit zumindest einem ungeträgerten Übergangsmetall, einer Stickstoff- und einer Kohlenstoffkomponente in der Erscheinungsform einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix, in die das ungeträgerte Übergangsmetall als Elektronengeber und ein durch den Stickstoff koordiniertes Übergangsmetallchelat als Katalysezentrum eingebunden sind,
10 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Stickstoff- und die Kohlenstoffkomponente gemeinsam als stickstoffhaltiger organometallischer Übergangskomplex mit einem zu dem ungeträgerten Übergangsmetall verschiedenen, weiteren Übergangsmetall ausgebildet sind, wobei das weitere Übergangsmetall von dem Stickstoff zu dem Übergangsmetallchelat koordiniert wird, und dass eine organische Chalkogenverbindung
15 als elektronenleitender Brückenbildner zwischen dem in der Kohlenstoffmatrix nur vereinzelt auftretenden, ungeträgerten Übergangsmetall und dem koordinierten Übergangsmetallchelat ebenfalls in die Kohlenstoffmatrix eingebunden ist.
- 20 2. Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass das zumindest eine ungeträgerte Übergangsmetall ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall ist, insbesondere Eisen oder Ruthenium.
- 25 3. Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass das von dem zumindest einen ungeträgerten Übergangsmetall verschiedene weitere Übergangsmetall in dem stickstoffhaltigen, organometallischen
30 Übergangskomplex ein Gruppe-VIII-Übergangsmetall ist, insbesondere Kobalt oder Eisen.

4. Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass

der stickstoffhaltige, organometallische Übergangskomplex ein Metallocor-
phyrin ist.

5

5. Platinfreies Katalysatormaterial nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Metallocorophyrin Kobalt oder Eisen enthält und insbesondere als
Kobalttetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) oder Eisentetramethoxyphenyl-
porphyrin (FeTMPP) ausgebildet ist.

10

6. Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, dass

eine zusätzliche Kohlenstoffkomponente, insbesondere in Form von Ruß, zur
15 Unterstützung der Bildung der Kohlenstoffmatrix enthalten ist.

15

7. Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Chalkogen in der organischen Chalkogenverbindung Schwefel ist.

20

8. Platinfreies Chelat-Katalysatormaterial nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet, dass

die organische Chalkogenverbindung Schwefelharnstoff ist.

25

9. Verfahren zur Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials für
die selektive Sauerstoffreduktion mit zumindest einem ungeträgerten Über-
gangsmetall, einer Stickstoff- und einer Kohlenstoffkomponente in der
Erscheinungsform einer porösen, leitfähigen Kohlenstoffmatrix, in die das
ungeträgerte Übergangsmetall als Elektronengeber und ein durch den
30 Stickstoff koordiniertes Übergangsmetallchelat als Katalysezentrum einge-
bunden sind nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit den Verfahrensschritten :

- Mischen eines Übergangsmetallsalzes als Precursorverbindung für das ungeträgte Übergangsmetall mit dem stickstoffhaltigen, organometallischen Übergangskomplex und der organischen Chalkogenverbindung
- 5 • Erhitzen der Mischung auf eine Pyrolysetemperatur in einem Bereich von 450°C über einen Zeitraum von wenigen Stunden
- Abkühlen der polymerisierten Mischung und Vermischen mit einer Säure
- Sieden der Säuremischung über einen Zeitraum von einigen Minuten und anschließendes Abkühlen
- 10 • Absaugen des entstandenen Pulvers und Waschen mit deionisiertem Wasser
- Trocknen des pulverförmigen Chelat-Katalysatormaterials.

10. Verfahren zur Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials
15 nach Anspruch 9 mit einem weiteren, vor oder nach dem Verfahrensschritt des Siedens der Säuremischung durchzuführenden Verfahrensschritt :

- Erhitzen des pulverförmigen Chelat-Katalysatormaterials unter Schutzatmosphäre auf eine Hochtemperatur in einem Bereich von 850 °C über einen Zeitraum von einer Stunde oder mehr.

20 11. Verfahren zur Herstellung eines platinfreien Chelat-Katalysatormaterials nach Anspruch 9 oder 10 mit Eisenoxalat als Precursorverbindung zur Bereitstellung von Eisen als ungeträgertem Übergangsmetall.

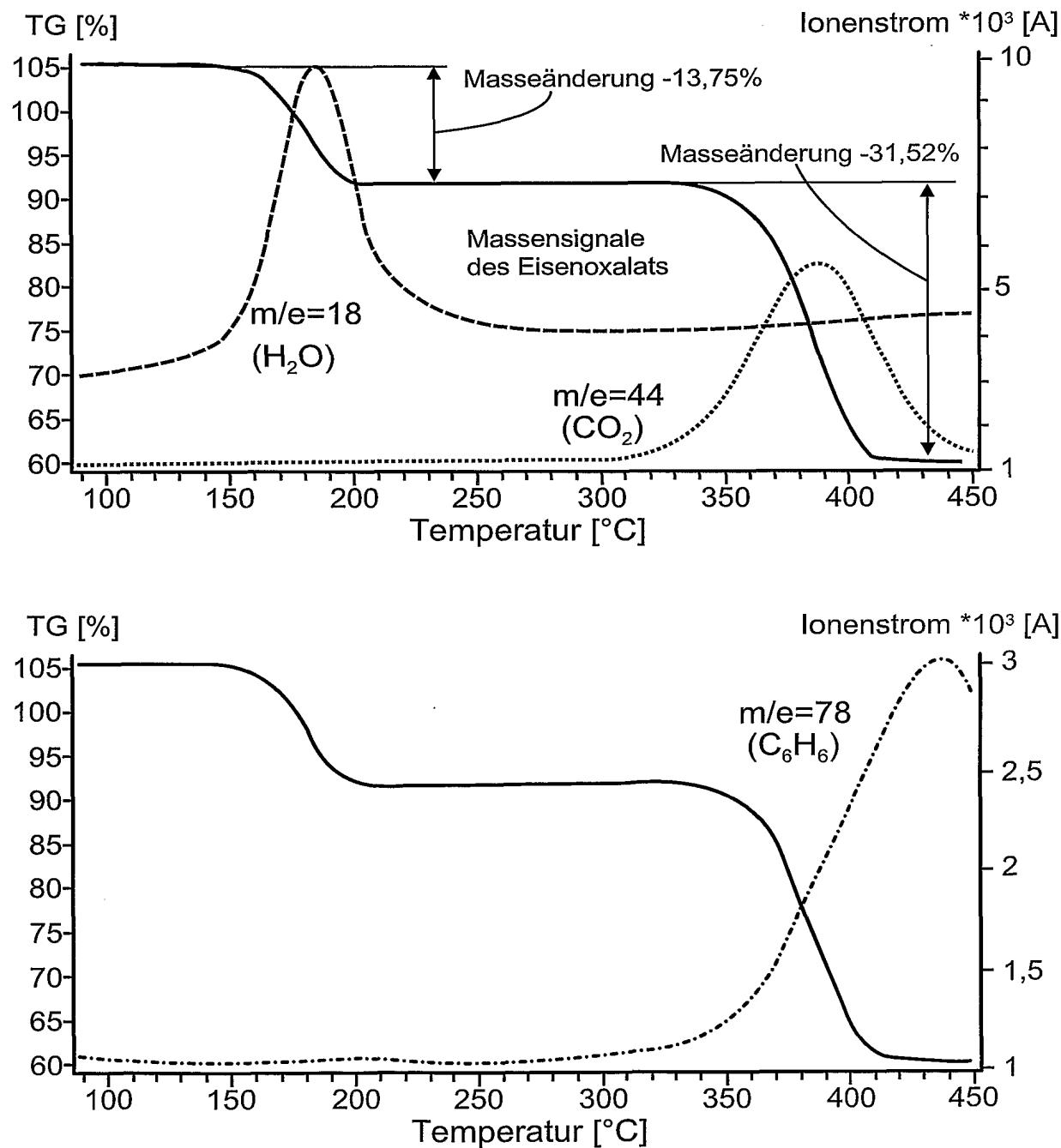
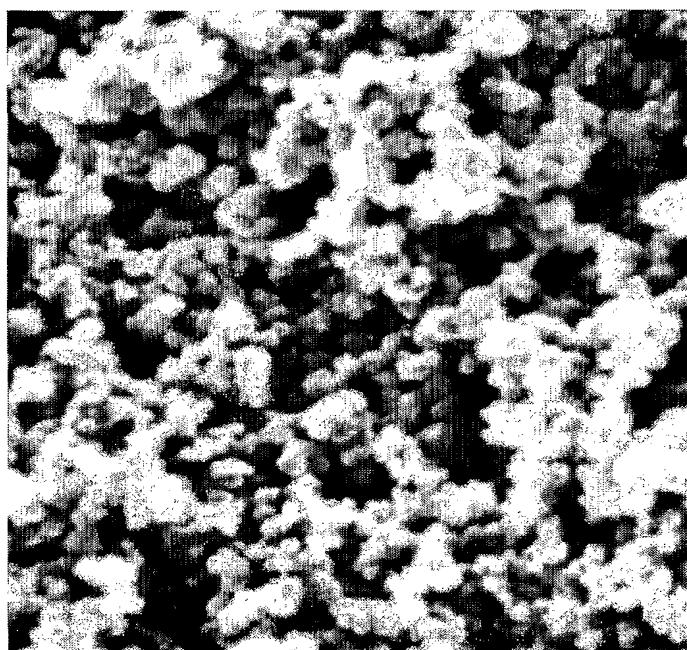
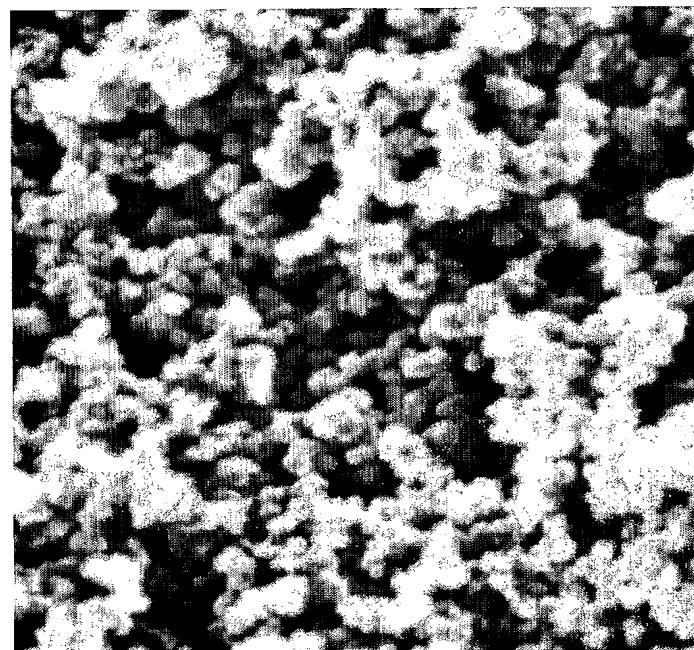


Fig.1



200 nm

Fig.2



↔
200 nm

Fig.2

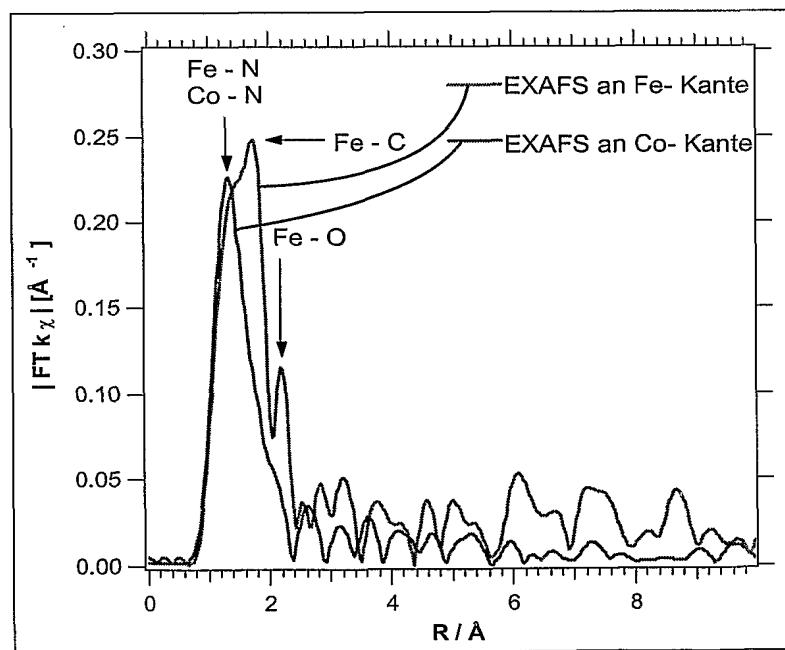


Fig.3

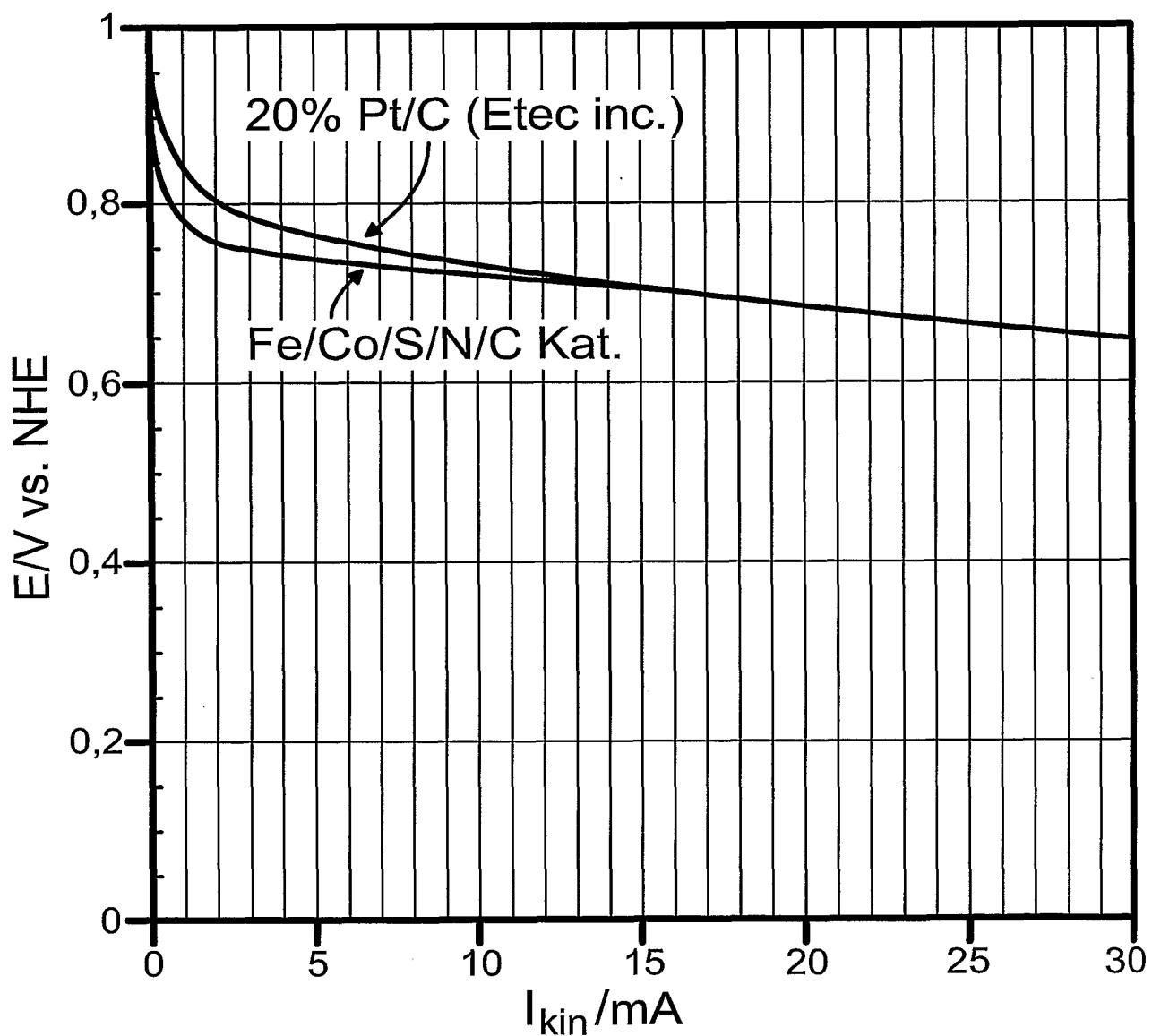


Fig.4